

Requested Patent: JP6346202A

Title:

SOFT MAGNETIC ALLOY, SOFT MAGNETIC THIN FILM AND MULTILAYER FILM ;

Abstracted Patent: JP6346202 ;

Publication Date: 1994-12-20 ;

Inventor(s): SATO YUICHI; others: 04 ;

Applicant(s): TDK CORP; others: 01 ;

Application Number: JP19930166406 19930611 ;

Priority Number(s): ;

IPC Classification:

C22C38/00; C22C19/00; G11B5/127; G11B5/31; H01F1/14; H01F10/16 ;

Equivalents: JP3229718B2 ;

#### ABSTRACT:

PURPOSE: To produce a soft magnetic alloy having high Bs, low Hc and high  $\mu$  and in which deterioration in Hc and  $\mu$  are small by constituting it of a compsn. contg. specified atomic ratios of Fe, Co and Ni as essential components and specifying the ratio of the peak intensity between specified faces.

CONSTITUTION: The essential components of this soft magnetic alloy are constituted of Fe, Co and Ni. In the formula of  $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z$ , the atomic ratio of each element in these essential components is expressed by 0.10

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-346202

(43)公開日 平成6年(1994)12月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 3 S			
19/00	H			
G 1 1 B 5/127	K 7303-5D			
5/31	C 8947-5D			

H 0 1 F 1/ 14

Z

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-166406

(22)出願日 平成5年(1993)6月11日

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(71)出願人 391029897

宮崎 照宣

宮城県仙台市太白区西の平2丁目11-5

(72)発明者 佐藤 雄一

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 長 勤

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 長 勤

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74)代理人 弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 軟磁性合金、軟磁性薄膜および多層膜

(57)【要約】

【目的】 Fe-Co-Ni系軟磁性合金、特に薄膜について、 $\lambda_s$ を低くしてHcの劣化を防止し、かつ、高Bsを実現する。

【構成】 Fe、CoおよびNiを主成分とし、主成分中における各元素の原子比が、Fe、Co、Niにおいて $0.10 \leq x \leq 0.55$ 、 $0.20 \leq y \leq 0.85$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.35$ 、 $x+y+z=1$ で表わされ、実質的に面心立方晶単相から構成され、X線回折における(200)面のピーク強度および(111)面のピーク強度をそれぞれI(200)およびI(111)としたとき、 $I(200)/I(111) \geq 0.25$ であり、飽和磁歪値( $\lambda_s$ )の絶対値が $5 \times 10^{-6}$ 以下である軟磁性合金。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Fe、CoおよびNiを主成分とし、主成分中における各元素の原子比が、

式  $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z$

において

$0.10 \leq x \leq 0.55$ 、

$0.20 \leq y \leq 0.85$ 、

$0.05 \leq z \leq 0.35$

$x+y+z=1$

で表わされ、

実質的に面心立方晶単相から構成され、X線回折における(200)面のピーク強度および(111)面のピーク強度をそれぞれI(200)およびI(111)としたとき、

$I(200)/I(111) \geq 0.25$

であり、

飽和磁歪値( $\lambda_s$ )の絶対値が $5 \times 10^{-6}$ 以下であることを特徴とする軟磁性合金。

【請求項2】 NおよびOを含み、主成分との合計中におけるこれらの原子比が、

式  $(\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z)_a(\text{N}_b\text{O}_c)$

において

$a+b \leq 30$ 、

で表わされる請求項1の軟磁性合金。

【請求項3】  $0.1 \leq a \leq 20$ 、

$0.1 \leq b \leq 10$

である請求項2の軟磁性合金。

【請求項4】  $0.20 \leq x \leq 0.50$ 、

$0.20 \leq y \leq 0.70$ 、

$0.10 \leq z \leq 0.35$

である請求項1ないし3のいずれかの軟磁性合金。

【請求項5】

$0.7 \geq I(200)/I(111) \geq 0.3$

である請求項1ないし4のいずれかの軟磁性合金。

【請求項6】 溶融合金を冷却することにより製造された請求項1ないし5のいずれかの軟磁性合金。

【請求項7】 液体急冷法により製造された請求項6の軟磁性合金。

【請求項8】 請求項1ないし5のいずれかの軟磁性合金から構成されていることを特徴とする軟磁性薄膜。

【請求項9】 スパッタ法、蒸着法、イオンプレーティング法、CVD法または電気めっき法により形成された請求項8の軟磁性薄膜。

【請求項10】 少なくとも1層が請求項8または9の軟磁性薄膜であることを特徴とする多層膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、軟磁性合金と、軟磁性薄膜と、多層膜とに関する。

【0002】

2

【従来の技術】 磁気記録の分野では高記録密度化に伴ない高保磁力を有する磁気記録媒体が用いられるようになっている。この場合、良好な磁気記録を行なうためには、磁気ヘッドから密度の高い磁束を発生させる必要があるため、飽和磁束密度( $B_s$ )の高い軟磁性薄膜や軟磁性多層膜を利用したメタル・イン・ギャップ(MIG)型磁気ヘッド、積層型磁気ヘッド、薄膜磁気ヘッドなどが用いられるようになってきている。これらの磁気ヘッドに用いられる軟磁性薄膜や軟磁性多層膜には、高い $B_s$ の他、保磁力( $H_c$ )が低く透磁率( $\mu$ )が高いことも要求され、さらに、飽和磁歪値( $\lambda_s$ )が小さいことが極めて重要である。磁歪が大きいと良好な軟磁気特性が得られない。

【0003】  $B_s$ が15kG以上と高い軟磁性材料はいくつか提案されているが、他の特性が十分とはいえない。

【0004】 例えば、高い $B_s$ を示す系としてはFeまたはFe-Co合金を基本成分とする系が知られている。しかし、Fe-Co合金系の材料は磁歪が大きい。このため、スパッタ法により形成する際に基板温度や熱処理温度を最適化したとしても $H_c$ が高くなり、十分な軟磁気特性が得られない。

【0005】 Fe系材料の軟磁気特性を改善するための技術としては、FeにNとOとを数パーセント以下添加することが提案されている(特開平2-57665号公報)。このものは、 $B_s$ が15kG以上、 $H_c$ が1.50e以下であって良好な軟磁気特性を示すが、耐食性が低く、常温で通常の湿度の環境で容易に酸化が進み、磁気特性が大幅に劣化するという問題がある。また、耐熱性にも問題があり、素子作製の際に必然的に加わる熱により、特性の劣化が生じてしまう。

【0006】 第16回日本応用磁気学会学術講演概要集の7pF-15には、Co=50~60wt%、Fe=20~30wt%、Ni=20~30wt%を含有するめっき膜で、19kG以上の高 $B_s$ と良好な耐食性とが得られることが報告されている。しかし、このめっき膜は透磁率( $\mu$ )が600~700程度であり、パーマロイに比べて低い。

【0007】 特公昭63-53277号公報の第1図の3元組成図には、Fe-Co-Niめっき膜における $\lambda_s=0$ 線が示されている。また、同公報第2図の3元組成図には、等固有磁束密度線が示されている。これらの図から、従来知られている $\lambda_s=0$ 線付近では高 $B_s$ が得られないことがわかる。実際、 $\lambda_s$ が実質的に零となるCoNiFe被膜(約80:10:10)における4 $\pi$ M<sub>s</sub>は16kGとなっており、この組成系の特徴を十分にいかしているとはいえない。一方、前述した第16回日本応用磁気学会学術講演概要集に記載されている高 $B_s$ のFe-Co-Niめっき膜では、 $\lambda_s$ の絶対値が大きいために透磁率が低くなっていると考えられる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような事情からなされたものであり、Fe-Co-Ni系軟磁性合金、特に薄膜について、 $\lambda_s$ を低くしてHcの劣化を防止し、かつ、高Bsを実現することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(10)の構成によって達成される。

(1) Fe、CoおよびNiを主成分とし、主成分中における各元素の原子比が、

式  $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z$

において

$0.10 \leq x \leq 0.55$ 、 $0.20 \leq y \leq 0.85$ 、

$0.05 \leq z \leq 0.35$

$x+y+z=1$

で表わされ、実質的に面心立方晶単相から構成され、X線回折における(200)面のピーク強度および(111)面のピーク強度をそれぞれI(200)およびI(111)としたとき、

$I(200)/I(111) \geq 0.25$

であり、飽和磁歪値( $\lambda_s$ )の絶対値が $5 \times 10^{-6}$ 以下であることを特徴とする軟磁性合金。

(2) NおよびOを含み、主成分との合計中におけるこれらの原子比が、

式  $(\text{Fe}_a\text{Co}_b\text{Ni}_c)_{100-a-b-c}\text{N}_d\text{O}_e$

において

$a+b \leq 30$ 、

で表わされる上記(1)の軟磁性合金。

(3)

$0.1 \leq a \leq 20$ 、 $0.1 \leq b \leq 10$

である上記(2)の軟磁性合金。

(4)

$0.20 \leq x \leq 0.50$ 、 $0.20 \leq y \leq 0.70$ 、

$0.10 \leq z \leq 0.35$

である上記(1)ないし(3)のいずれかの軟磁性合金。

(5)

$0.7 \geq I(200)/I(111) \geq 0.3$

である上記(1)ないし(4)のいずれかの軟磁性合金。

(6) 熔融合金を冷却することにより製造された上記(1)ないし(5)のいずれかの軟磁性合金。

(7) 液体急冷法により製造された上記(6)の軟磁性合金。

(8) 上記(1)ないし(5)のいずれかの軟磁性合金から構成されていることを特徴とする軟磁性薄膜。

(9) スパッタ法、蒸着法、イオンプレーティング法、CVD法または電気めっき法により形成された上記(8)の軟磁性薄膜。

(10) 少なくとも1層が上記(8)または(9)の軟磁性薄膜であることを特徴とする多層膜。

【0010】

【作用および効果】本発明では、Fe-Co-Ni系軟磁性合金、特に薄膜において、結晶配向を最適化することにより磁歪を制御する。従来、Fe-Co-Ni系合金において、 $\lambda_s$ が実質的に零となる組成領域ではBsが不十分であったが、 $I(200)/I(111)$ を上記範囲とすることにより、高いBsが得られる組成範囲においても $\lambda_s$ を実質的に零とすることができるようになった。このため、本発明の軟磁性合金は、Bsが高く、Hcが低く、 $\mu$ が高く、Hcおよび $\mu$ の劣化が少ない。

【0011】そして、NおよびOを添加することにより、配向の制御が容易となり、また、微細な結晶粒とすることができるので、より良好な軟磁気特性が得られる。

【0012】特開平2-68906号公報の表1には、組成が $\text{Fe}_{45}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{35}$ (原子%)で(111)面と(200)面とを優先的に配向させたスパッタ蒸着膜が記載されているが、このスパッタ蒸着膜はNiの含有率が本発明範囲を外れており、また、(111)面と(200)面とは主な配向面として挙げられているだけで $I(200)/I(111)$ についての記載はない。そして、初透磁率は200と極めて低く、評価は×となっている。従って、このスパッタ蒸着膜は、本発明の軟磁性合金とは全く異なるものである。

【0013】また、特開昭64-8605号公報には、 $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{30}$ (原子%)で面心立方構造を有する軟磁性薄膜が開示されている。この軟磁性薄膜は、 $I(200)/I(111)$ が約0.22であり、本発明範囲を外れている。そして、同公報の第1図に示されるように、同公報記載の軟磁性薄膜の $\lambda=0$ 線は特公昭63-53277号公報に記載されている $\lambda_s=0$ 線と同じであるので、特公昭63-53277号公報と同様に、高Bsかつ低磁歪を実現することはできない。

【0014】また、面心立方構造をもつNi-Fe合金(パーマロイ)にNを添加して結晶配向を制御できることが報告されている[A. K. Jhingan, J. Appl. phys. 57, 3991(1985)]。この報告では、N添加により、Ni-Fe合金の配向を(111)優先配向から(200)を含む配向へ制御しているが、Ni-Fe合金を主成分とするため、Bsが10kG以下となってしまう。

【0015】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0016】本発明の軟磁性合金は、Fe、CoおよびNiを主成分とする。主成分中における各元素の原子比は、

式  $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z$

において、 $0.10 \leq x \leq 0.55$ 、 $0.20 \leq y \leq$

5

0.85, 0.05 ≤ z ≤ 0.35

x + y + z = 1

である。x、yおよびzのいずれかが前記範囲を外れると、 $|\lambda_s|$ が十分に小さくならない。具体的には、 $y < 0.20$ あるいは $z > 0.35$ であると、 $|\lambda_s|$ が $1 \times 10^{-5}$ を超え、軟磁気特性が不十分となる。また、 $y > 0.85$ あるいは $z < 0.05$ であると、結晶構造が面心立方晶単相とならず、良好な軟磁気特性が得られない。なお、 $|\lambda_s|$ を小さくし、かつ高いBsを得るためには、 $0.20 \leq x \leq 0.50$ 、 $0.20 \leq y \leq 0.70$ 、 $0.10 \leq z \leq 0.35$ とすることが好ましい。

【0017】本発明の軟磁性合金は、上記主成分に加えNおよびOを含むことが好ましい。Nは、結晶粒を微細化し、Hcを低下させてμを向上させる。Oは、Nと複合添加することでNの効果を促進する。主成分とNとOとの合計を表わす

式  $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_{100-a-b} \text{N}_a \text{O}_b$

において、NとOとの合計含有率（原子比）を表わすa + bは、好ましくは30以下、より好ましくは20以下である。NとOとの合計含有率が30原子%を超えると、Bsが14kG以下に低下してしまう。より詳細には、Nの含有率を表わすaは0.1~20であることが好ましく、Oの含有率を表わすbは0.1~10であることが好ましい。Nが少なすぎると添加による効果が不十分となり、Nが多すぎるとBsが著しく低下し、例えば14kG以下になってしまう。Oが少なすぎると添加による効果が不十分となり、Oが多すぎるとFeの酸化物が形成されてBsが大幅に低下し、例えば10kG以下になってしまう。本発明の軟磁性合金を薄膜磁気ヘッドに適用する場合、Bsが15kG未満であると、高保磁力媒体、例えば1400 Oe以上の保磁力を有する磁気記録媒体に対するオーバーライト特性が不十分となる。

【0018】なお、耐食性向上や耐摩耗性向上のために、Feの一部をCr、Cu、Sn、Rh、Pd、Mn、P、B、Zn、Sn、Pt等から選択される少なくとも1種の元素を含有させてもよい。Bsの低下を抑えるためには、これらの元素の含有率を3重量%以下とすることが好ましい。

【0019】本発明の軟磁性合金は、実質的に面心立方晶単相から構成され、X線回折における(200)面のピーク強度および(111)面のピーク強度をそれぞれI(200)およびI(111)としたとき、 $I(200)/I(111) \geq 0.25$ であり、好ましくは

$0.7 \geq I(200)/I(111) \geq 0.3$

である。体心立方晶単相となったり、面心立方晶と体心立方晶相との混晶となったりすると、 $|\lambda_s|$ を小さくすることができなくなる。また、 $I(200)/I(111)$ が小さすぎても大きすぎても、Bsが高くなる組

6

成範囲において $|\lambda_s|$ を十分に小さくすることができなくなる。

【0020】本発明において $|\lambda_s|$ が小さくなる組成範囲は、体心立方晶相が共析する組成範囲と隣接しているので、極めて微量の体心立方晶が局部的に偏析して特殊構造が形成され、これにより高特性が得られている可能性も考えられる。従って、本発明における「実質的に面心立方晶単相」とは、汎用のX線回折装置を用いた場合の評価結果とし、上記したような特殊構造を含む概念とする。

【0021】本発明の軟磁性合金の磁気特性は、具体的組成や製造方法によっても異なるが、Bsが16~22kG程度と高く、しかも、 $|\lambda_s|$ が $5 \times 10^{-6}$ 以下と小さい。

【0022】本発明の軟磁性合金の平均結晶粒径は、20~350Åであることが好ましい。このように結晶粒が微細化されることにより、良好な軟磁気特性が得られる。

【0023】次に、本発明の軟磁性合金の製造方法について説明する。

【0024】本発明の軟磁性合金は、用途に応じて薄膜状、薄帯状、板状等の各種形状に形成される。

【0025】薄膜状の軟磁性合金の製造には、スパッタ法、蒸着法、イオンプレーティング法、CVD法などのように気相中で薄膜を形成する方法や、電気めっき法などのように液相中で薄膜を形成する方法を用いることができる。

【0026】スパッタ法を用いる場合には、雰囲気圧力を5~15mTorrとし、基板温度を300~600℃とすることが好ましい。この条件下でスパッタを行なうことにより、前述した結晶配向が容易に得られる。また、結晶配向制御のためにはバイアススパッタ法も好ましい。バイアス電圧は-30~-200Vとすることが好ましい。ターゲットには、合金の casting 体や焼結体を用いればよく、複合ターゲットを用いてもよい。スパッタ法において軟磁性合金中にNおよびOを含有させるためには、Arに加えて窒素および酸素を含む雰囲気中で反応性スパッタを行なってもよく、NおよびOを含有するターゲットを用いてもよい。反応性スパッタを用いる場合、Ar 100体積%に、Nを0.1~20体積%、Oを0.1~2.5体積%混合した雰囲気中でスパッタすることが好ましい。この他、形成中の膜表面にデュアルイオンビームスパッタリング(DIBS)装置によりNイオンおよびOイオンを照射して、膜中にNおよびOを導入することもできる。

【0027】蒸着法を用いる場合には、基板温度を300~600℃とすることが好ましい。この条件下で蒸着することにより、前述した結晶配向が容易に得られる。窒素や酸素の存在下で蒸着すれば、膜中にNおよびOを含有させることができる。

【0028】スパッタ法や蒸着法により形成された薄膜には内部応力が存在し、このために良好な軟磁気特性が得られにくいので、膜形成後に応力緩和のための熱処理を施すことが好ましい。この熱処理は、真空中または不活性ガス雰囲気中で行なうことが好ましく、保持温度は300~700℃とすることが好ましく、処理時間は1~2時間とすることが好ましい。

【0029】電気めっき法を用いる場合には、スパッタ法や蒸着法などにより導電性膜を形成して下地膜とし、この上に軟磁性合金の薄膜を形成する。下地膜には、パーマロイやFeを用いることが好ましい。これにより、目的とする結晶配向が得やすくなる。

【0030】めっき浴にはCoイオン、Feイオン、Niイオンが含有される。めっき浴のpHは好ましくは2~10、より好ましくは2.5~4.0とし、浴温度は好ましくは10~80℃、より好ましくは35~45℃とする。めっき浴のpHが低くなると金属の析出速度が低下し、pHが高くなるとアンモニアガスの発生などにより作業環境が悪くなる。また、浴温度が低くなると金属の析出速度が低下し、浴温度が高くなると浴の安定性が低くなる。

【0031】めっき浴中におけるCoイオン、FeイオンおよびNiイオンの濃度は目的とする膜組成等に応じ適宜選択すればよいが、通常、各イオンの濃度は0.01モル/リットルから溶解限度までとする。各金属イオンの濃度が低くなりすぎると金属の析出速度が低下し、実用的でない。Co、Fe、Niの各イオンの供給源は、硫酸塩、スルファミン酸塩、酢酸塩、硝酸塩等の水溶性の塩から選択することが好ましく、安価であることから特に硫酸塩を用いることが好ましい。また、CoイオンおよびFeイオンは、金属をめっき浴中に浸漬して自然溶解させたり、電解により陽極を溶解して供給することもできる。

【0032】また、ヒドラジンをめっき浴に添加することで、Nを共析させることが可能である。

【0033】めっき浴中には、有機光沢剤を含有させてもよい。有機光沢剤としてはサッカリンが好ましい。添加量は0.5グラム/リットル以上とすれば十分であるが、使用中の消耗等を考慮して1~6グラム/リットルとすることが好ましい。めっき浴中には、この他、ラウリル硫酸ナトリウム等の界面活性剤、ホウ酸、塩化アンモニウム等の通常の電気めっき浴に添加する成分を適宜含有させてもよい。また、適宜、安定化剤として有機酸イオン、還元剤、キレート剤等を添加してもよい。なお、一般の条件では3価のFeイオンは沈澱を生じ好ましくないが、クエン酸、酒石酸等の安定剤ないしキレート剤(錯体形成剤)を添加した場合は沈澱を生じないばかりでなく、Hc低下に効果があるため、むしろ3価のFeイオンを浴中に存在させる方が好ましい。

【0034】めっきに際しては、連続フィルタリングに

よりめっき浴中の微粒子や水酸化物を取り除いてもよい。

【0035】陽極は、微粒子除去の観点からは不溶性のTiPt、フェライト電極が好ましい。しかし、陽極において酸化反応が起こるので、例えばイオン交換膜により陰極部と分離することが望ましい。

【0036】膜形成時の電流密度は、好ましくは15~80mA/cm<sup>2</sup>、より好ましくは20~70mA/cm<sup>2</sup>とする。電流密度をこのような範囲とすることにより、目的とする結晶配向が容易に得られる。なお、直流以外に、パルス電解や、陰極溶解まで行なう交流併用型も使用可能である。

【0037】めっき浴の溶媒としては、通常の水の他に非水系溶媒、例えばメチルアルコール、ジメチルホルムアミド、エチルアルコール、プロピレンカーバイド、溶融塩等も使用可能である。

【0038】なお、膜中にはC、Sが微量含有されることがあるが、これらのものは磁気特性に大きな影響を与えるので注意が必要となる。具体的には共に1000ppm以下であることが望ましい。

【0039】軟磁性合金の薄膜には、目的とする方向に一軸異方性を付与することが好ましい。一軸異方性付与の方法としては、磁界中成膜や成膜後の磁界中アニールを用いることができる。磁界中成膜としては、一定の直流磁界中で成膜する方法が一般的である。しかし、本発明の軟磁性薄膜では異方性磁界Hkが大きくなりすぎることが多く、高透磁率を得るためにはHkの適正化が要求される場合も多い。Hkの適正化方法としては直交磁界中成膜や回転磁界中アニール、あるいは直流磁界中成膜時と直流磁界中アニール時の磁界方向とを面内直交させる等の方法が有効である。直交磁界中成膜は、磁場をコイルで発生させ交互に電流を印加することで可能である。また、永久磁石を用いる場合には陰極を90°回転させることで可能となる。アニールの際には飽和磁歪値が正の方向に増加することが多いので、アニール後の飽和磁歪値が所望の値となるように成膜を行なうことが好ましい。薄膜磁気ヘッドのバルクハウゼンノイズを低減するためには、軟磁性薄膜の飽和磁歪値を小さな負の値に保つ必要があるとされている。この目的のためには、成膜時にはやや大きな負の磁歪とし、アニール後に小さな負の値となるように設計を行なう。また、複数回の面内直交方向磁界印加熱処理を行なって異方性を制御することも、透磁率の向上や磁区構造制御等に有効である。磁区構造の適性化により、デバイス化した場合のバルクハウゼンノイズの低減が可能となる。

【0040】なお、磁界中成膜や磁界中アニールは、前述した各方法のいずれを用いる場合にも適用できる。そして、スパッタ法または蒸着法を用いた場合には、磁界中アニールを前述した応力緩和のための熱処理に代えることができる。

【0041】上述した各方法により形成される軟磁性薄膜の厚さは、目的に応じて適宜決定すればよく、特に限定されないが、低い保磁力を得るためには、通常、0.5~10 $\mu\text{m}$ 程度とすることが好ましく、また、薄膜磁気ヘッドに適用する場合は0.5~4.5 $\mu\text{m}$ 程度、薄膜トランスに適用する場合は3~7 $\mu\text{m}$ 程度とすることが好ましい。

【0042】本発明の軟磁性薄膜は、多層膜に適用することもできる。多層膜の他の層には、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等の非磁性絶縁層や、他の軟磁性薄膜を用いればよい。多層膜とすることにより目的とする結晶配向が得やすくなり、また、損失の少ない磁気ヘッドが実現する。

【0043】薄帯状の軟磁性合金の製造には、液体冷却法を用いることが好ましい。液体急冷法では、溶融合金を射出して冷却ロール等の冷却基体表面に接触させて急速に冷却し、薄帯状の軟磁性合金を製造する。液体急冷法には、溶融合金を一方向から冷却する単ロール法や、対向する二方向から冷却する双ロール法などがあるが、本発明では単ロール法を用いることが好ましい。前述した結晶配向の軟磁性合金を製造するためには、溶融合金の冷却速度や薄帯の厚さなどの各種条件を適宜選択すればよい。これら各条件の好ましい範囲は合金組成によっても異なるが、例えば、冷却速度は一般に $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6 \text{ K/s}$ 、特に $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 \text{ K/s}$ とすることが好ましく、薄帯の厚さは一般に3~100 $\mu\text{m}$ 、特に10~70 $\mu\text{m}$ とすることが好ましい。

【0044】これらの方法の他、鋳造法などで所定形状の軟磁性合金を製造してもよい。

【0045】薄膜状の軟磁性合金は、例えば、MIG型、積層型、薄膜型の誘導型磁気ヘッド、磁気抵抗効果型磁気ヘッドの磁気シールド膜や磁気抵抗効果膜、薄膜トランスなどに適用され、薄帯状の軟磁性合金は、例えば、チョークコイル、トランスなどに適用され、鋳造法により板状などに形成された軟磁性合金は、例えば、磁気シールド板などに適用されるが、本発明の軟磁性合金は、これら以外の各種磁気デバイスへの適用も可能である。

【0046】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0047】＜実施例1：スパッタ法＞結晶化ガラス（コーニング社製フォトセラム）基板上にRFマグネトロンスパッタ法により軟磁性薄膜を形成し、測定用サンプルとした。

【0048】ターゲットには、純鉄ターゲット上にCo

のチップおよびNiのチップを円環状に配置した複合ターゲットを用いた。一部のサンプルでは、膜形成中にバイアス電圧を印加するバイアススパッタ法を用いた。バイアス電圧は-50Vとした。スパッタはArガス中で行なったが、一部のサンプルではAr、窒素および酸素からなる混合ガス中で反応性スパッタを行なって、膜中に窒素および酸素を導入した。到達圧力は $5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 、RFパワーは400W、膜形成速度は1~2.8Å/s、膜厚は1 $\mu\text{m}$ とした。スパッタ時における雰囲気圧力および基板温度をそれぞれ表1に示す。なお、基板温度の欄に「水冷」と表示してあるものでは基板を間接水冷しており、基板温度は30℃以下であった。

【0049】なお、一部のサンプルでは、軟磁性層(Fe-Co-Ni)と非磁性絶縁層( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )とを積層して多層膜とした。軟磁性層の厚さは500Å、非磁性絶縁層の厚さは50Åとし、各々20層積層した。

【0050】膜形成後、膜中の応力を緩和するために、 $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ 以下の圧力下で400℃に1時間保持した。

【0051】各サンプルについて、以下に示す測定を行なった。結果を表1に示す。

【0052】膜組成

EPMA（電子線プローブマイクロアナライザ）および酸素窒素分析計により測定した。

【0053】飽和磁束密度(Bs)

VSM（試料振動式磁力計）を用い、10kOeの外部磁界中で測定した。

【0054】飽和磁歪値( $\lambda_s$ )

サンプルをその膜面内で回転する100 Oeの磁界中に配置し、レーザー光線を使用してサンプルの磁歪による伸縮を反りとして同期整流方式で検出し、 $\lambda_s$ を算出した。なお、飽和磁歪値測定用のサンプルには、厚さ0.1mmのガラス板を基板として使用した。

【0055】平均結晶粒径

CuK $\alpha$ 1線を用いたX線回折により、面心立方構造の(111)ピークの半値幅から求めた。

【0056】結晶配向

CuK $\alpha$ 1線を用いたX線回折により、面心立方構造のピーク強度比I(200)/I(111)を求めた。

【0057】実効透磁率( $\mu$ )

8の字コイルを用いて、3mOe、5MHzの高周波磁界中で実効成分 $\mu'$ と虚数成分 $\mu''$ とを測定し、実効透磁率 $|\mu|$ を算出した。

【0058】

【表1】

表 1 (スパッタ法)

サンプル No.	組成 (原子比)				基板 温度 (°C)	圧力 (mTorr)	I(200) /I(111)	$\lambda_s$ ( $\times 10^{-6}$ )	$\mu$	結晶 粒径 (Å)	Bs (kG)	備考
	x (Fe)	y (Co)	z (Ni)	a (N)	b (O)							
1	0.202	0.693	0.105	-	-	10	0.36	0.9	1420	183	18.5	
2 (比較)	0.198	0.699	0.103	-	-	3	0.22**	5.2**	440	176	18.3	
3 (比較)	0.343	0.154**	0.503**	-	-	10	0.28*	6.2**	320	178	15.5	
4	0.460	0.246	0.294	-	-	10	0.26*	4.8	580	197	17.8	
5	0.443	0.253	0.304	-	-	10	0.28*	2.5	730	267	17.5	
6	0.443	0.253	0.304	-	-	10	0.32	1.5	930	267	17.7	
7	0.450	0.257	0.293	3.6	0.3	10	0.42	0.8	1510	153	16.8	
8	0.446	0.248	0.306	-	-	10	0.38	0.9	1410	168	17.3	147スパー
9	0.443	0.254	0.303	-	-	10	0.35	1.0	1380	165	16.1	多層膜

\*\*) 本発明範囲を外れる値

\*) 好ましい範囲を外れる値

【0059】＜実施例2：蒸着法＞電子ビーム蒸着法により軟磁性薄膜サンプルを作製した。基板には実施例1と同じものを用いた。蒸着源には $\text{Co}_{45}\text{Ni}_{55}$ 合金と純鉄とを用い、これらの蒸着速度を変更することにより膜組成を調整した。到達圧力は $2 \times 10^{-6}$  Torr、膜形成速度は10 Å/s、膜厚は1 μmとした。蒸着時の基板の温

度を表2に示す。膜形成後、実施例1と同様にして応力緩和のための熱処理を施した。

【0060】各サンプルについて、実施例1と同様な測定を行なった。結果を表2に示す。

【0061】

【表2】



表 2 (蒸着法)

サンプル No.	組成 (原子比)			基板 温度 (℃)	I (200) /I (111)	$\lambda_s$ ( $\times 10^{-6}$ )	$\mu$	結晶 粒径 (Å)	Bs (kG)
	x (Fe)	y (Co)	z (Ni)						
10 (比較)	0.454	0.248	0.298	150	0.15**	5.2**	440	166	17.2
11	0.448	0.252	0.300	350	0.48	0.8	1540	286	17.4

\*\*)本発明範囲を外れる値

\*)好ましい範囲を外れる値

【0062】＜実施例3：電気めっき法＞電気めっき法により軟磁性薄膜サンプルを作製した。基板には実施例1と同じものを用い、この上にスパッタ法によりパーマロイを厚さ500Åに形成して、下地膜とした。

【0063】めっき浴には、

硫酸コバルト

0.02～0.2モル/リットル

硫酸ニッケル

0.1～0.2モル/リットル

硫酸鉄

0.01～0.05モル/リットル

ほう酸

0.5モル/リットル

\* 硫酸アンモニウム

0.5モル/リットル

ドデシル硫酸ナトリウム

微量

を含み、pH3.7、浴温度40℃のものを用いた。膜組成は、めっき浴中の金属イオン濃度を変更することにより調整した。各膜形成時の電流密度を表3に示す。なお、めっきは基板の面内方向に3000eの直流磁界を印加しながら行ない、膜形成後、めっき時と同方向に2k0eの磁界を印加しながら200℃に1時間保持してアニールした。

【0064】

\* 【表3】

表 3 (電気めっき法)

サンプル No.	組成 (原子比)			電流 密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	I (200) /I (111)	$\lambda_s$ ( $\times 10^{-6}$ )	$\mu$	結晶 粒径 (Å)	Bs (kG)
	x (Fe)	y (Co)	z (Ni)						
12 (比較)	0.452	0.247	0.301	1	0.01**	6.0**	280	178	17.3
13 (比較)	0.455	0.243	0.302	10	0.20**	5.2**	310	183	17.1
14	0.448	0.249	0.303	30	0.32	1.2	1200	202	17.1
15	0.453	0.246	0.301	60	0.26*	2.4	1100	220	17.2

\*\*)本発明範囲を外れる値

\*)好ましい範囲を外れる値

【0065】＜実施例4：液体急冷法＞電解鉄（純度99.9%）、電解ニッケル（純度99.9%）および電解コバルト（純度99.9%）を所定の組成となるように秤量し、アーク炉で溶解を4回繰り返し、合金母材を作製した。この母材を粉砕して約30g取り出し、単ロール法により薄帯状の軟磁性合金サンプルを作製した。母材はノズル中で高周波誘導加熱により溶解し、ノズルの射出孔（直径0.5mm）からCu製冷却ロール（直径160mm、回転数5000rpm）の周面にArガス圧（0.5kgf/cm<sup>2</sup>）により射出した。射出孔と冷却ロール周囲との距離は1mmとした。得られたサンプルは、幅約2mm、厚さ50～80μmであった。

【0066】各サンプルについて、飽和磁歪値（ $\lambda_s$ ）を測定した。サンプルには張りがないため、厚さ20～

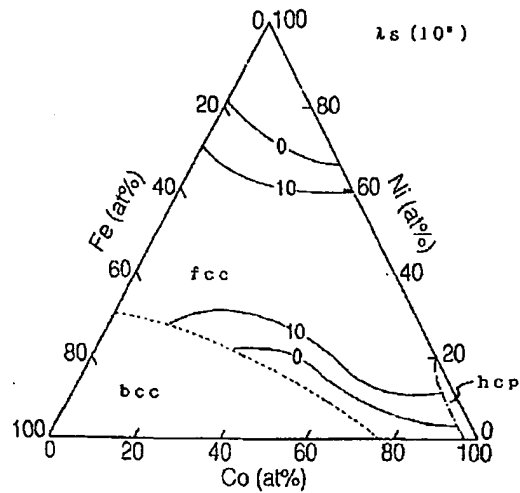
30μmに圧延した後、飽和磁歪値を測定した。この測定から得られた飽和磁歪値の組成依存性を、図1に示す。また、X線回折により調べた結晶構造の組成依存性も図1に示す。図中に示すfccは面心立方構造、bccは体心立方構造、hcpは六方最密構造である。

【0067】以上の実施例の結果から、本発明の効果が明らかである。すなわち、所定の組成を有し、かつI(200)/I(111)が所定の範囲内に存在する本発明の軟磁性合金では、低 $\lambda_s$ と高Bsとが得られることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】飽和磁歪値（ $\lambda_s$ ）および結晶構造の組成依存性を表す3成分組成図である。

【図1】



急冷帯の飽和磁歪の組成依存性

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 F 1/14

10/16

(72)発明者 野口 潔

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72)発明者 篠浦 治

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72)発明者 宮崎 照宣

宮城県仙台市太白区西の平2丁目11番5号